



주사 투과 전자현미경을 활용한 음극형광 분석법

김성대 

부경대학교 재료공학전공

Introduction to Cathodoluminescence Spectroscopy Using Scanning Transmission Electron Microscopy

Sung-Dae Kim

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received May 3, 2023; Accepted May 8, 2023)

Abstract: The utilization of scanning transmission electron microscopy (STEM) in conjunction with cathodoluminescence (CL) has emerged as a valuable tool for the investigation of material optical properties. In recent years, this technique has facilitated significant advancements in the fields of plasmonics and quantum emitters by surpassing prior technical restrictions. The review commences by providing an outline of the diverse STEM-CL operating modes and technical aspects of the instrumentation. The review explains the fundamental physics of light production under electron beam irradiation and the physical basis for interpreting STEM-CL experiments for different types of excitations. Additionally, the review compares STEM-CL to other related techniques such as scanning electron microscope CL, photoluminescence, and electron energy-loss spectroscopy.

Keywords: Cathodoluminescence, Transmission electron microscopy, Electron excitation, Optoelectrical materials

1. 서론

가속된 전자빔이 물질과 상호작용함에 따라 재료의 구조적, 화학적 및 전기적 정보를 가진 다양한 유용한 신호가 소재로부터 방출된다. 음극형광(cathodoluminescence, CL)은 이 같은 전자와의 상호작용에 의해 소재에서 빛이 방출되는 현상으로, 지질학과 반도체 공학의 특성 분석 기술로 폭넓게 활용되어 왔다 [1]. 또한, 지난 반세기 동안에 광학적으로 활성화된 나노 물질과 관련한 연구가 활발히 진행됨에 따라, CL은 소재의 광학적 물성을 분석하는 도구로서 새롭게 각광을 받게 되었다 [2]. 전자빔은 나노미터

이하의 크기로 집속할 수 있기 때문에 전통적인 원거리 회절 광학 기술로는 달성하기 어려운 뛰어난 공간 분해능을 갖는 동시에, 소재의 국부적인 영역에서의 전자-소재 간 반응에 의해 발생하는 빛을 수집하고 분석할 수 있다. 이 같은 전자빔의 장점을 활용한 전자현미경 분석법은 나노 물질 연구와 같은 극소 크기 단위의 공간에서의 광학 분석을 가능하게 한다. 보다 구체적으로는, 전자빔이 조사된 시편의 영역에서는 조사된 전자의 운동에너지 일부를 원자가 갖는 전자로 전달하여 가전자대의 전자는 전도대로 전이된다. 이때, 전하 보존을 위해 가전자대에 양전하를 띤 입자(정공)가 생성되며, 이렇게 생성된 전도대의 전자와 가전자대에 생성된 정공은 각각의 에너지 밴드 내에서 독립적으로 이동하다 전자-정공의 재결합이 발생하는 경우에는 적외선/가시/자외선(IR/Vis/UV) 범위의 빛(electromagnetic wave)을 방출한다 [1]. 이 같은 전자빔을 활용한 나노미터 영역의 CL 분석을 위해 현재의 분석

✉ Sung-Dae Kim; sdkim@pknu.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기술은 주사 전자 현미경(SEM)이나 (주사) 투과 전자 현미경[(S)TEM] 내에서 제어된 전자빔 프로브를 활용하고 있다. 특히, STEM-CL은 SEM-CL에 비해 더 나은 공간 분해능을 가지고 있으며, 소재의 내부 구조와 광학적 특성의 상관관계를 분석할 수 있는 동시에 특히 플라즈몬에 대한 감도가 더 높다고 보고되고 있다 [3]. STEM-CL 분석 기술은 70년대 후반 또는 80년대 초반에 태동되었으나 2000년대 초반까지 기술적(미러 가공 정밀도, 광섬유 성능, CCD 카메라 성능 등) 및 이론적 한계(CL의 플라즈모닉스 분석 적용 가능 여부)에 의해 그 폭넓은 활용에 제한이 있었다. 하지만 2000년대 초 Yamamoto [4]의 플라즈몬 매핑과, AlN-GaN multi-quantum well 구조를 갖는 나노와이어의 CL 스펙트럼 매핑의 성공을 보고 [5]함으로써 STEM-CL이 플라즈몬 공간 변조 또는 양자 구속 길이 수준에서의 나노 광학 특성을 조사할 수 있음을 입증했다. 본 고에서는 STEM-CL 분석법의 기술적, 이론적 측면에 대한 간략한 개요를 제공하고 STEM-CL 분석법 적용의 장점과 그 한계에 대해서 고찰해 보기로 한다.

2. STEM-CL 분석법 개요

현대의 STEM 장치 내부에서 전자빔과 소재 간의 반응에 의해 발생하는 다양한 검출 신호를 다음 그림과 같이 개괄적으로 표현할 수 있다 (그림 1). 가속된 전자 빔은 매우 작은 크기의 프로브를 형성하여 소재에 집중된다. 최근에는 전계방사형(field-emission) 전자총과 더불어 수차 보정기(aberration corrector)를 활용하여 100 pA 이상의 고휘도 전자빔 프로브를 조성하여 소재에서 발생하는 다

양한 종류의 신호의 세기를 향상시킬 수 있다. 이같은 전자빔과 소재의 상호작용에 의해 검출되는 대표적 신호는 다음과 같다. 샘플과의 상호 작용 후 높은 각도로 산란된 전자는 HAADF (high angle annular dark field) 검출기로 검출되는데, 이때 전자빔이 조사되는 영역의 원자가 무거울수록 전자빔 산란 정도가 커져 HAADF 신호를 통해 정성적 원소 분석(z-contrast)이 가능하게 된다. 또한, 산란되지 않은 전자는 명시야상(BF) 검출기로 수집될 수 있으며, HAADF 이미지에 상보적인 이미지를 제공한다. 에너지를 잃지 않은(elastic) 일차전자의 활용과 더불어, 전자빔과 소재간의 반응에 의해 전자빔이 잃은 에너지(inelastic)는 여러 종류의 이차 신호의 형태로 전환된다. 일차 전자의 에너지 손실은 기본적으로 전자 에너지 손실 분광법(EELS)을 활용하여 물질의 전기적, 화학적 또는 광학적 특성을 측정할 수 있다. 또는 일차 전자의 에너지 손실이 특정-X선 에너지 범위로 방출될 수도 있는데 이를 측정하는 EDS (energy dispersive X Ray spectroscopy) 분석을 통해 샘플의 화학적 구성 정보를 확인할 수 있다. 이 같은 일차 전자의 에너지 손실은 원거리 장의 형태로도 방사될 수 있는데, 이것이 적외선/가시/자외선(IR/Vis/UV) 범위에서 발생하는 경우에 CL 수집 시스템으로 측정된다 [1,2].

다음 그림은 CL 신호를 측정하는 장치의 개략도를 나타낸다 (그림 2). 전자빔-시편 간의 상호 반응에 의해 발생하는 CL 신호는 시편으로부터 방사형으로 방출되는데 이를 최대로 수집하기 위해 특별히 고안된 형태의 광학 미러가 시편 주위에 배치된다. 미러에 의해 반사되어 집중된 CL 신호는 광학 시스템 또는 광섬유를 통해 분광계로 보내진다. 분광계로 입력된 CL 신호는 분광기(spectrometer)를

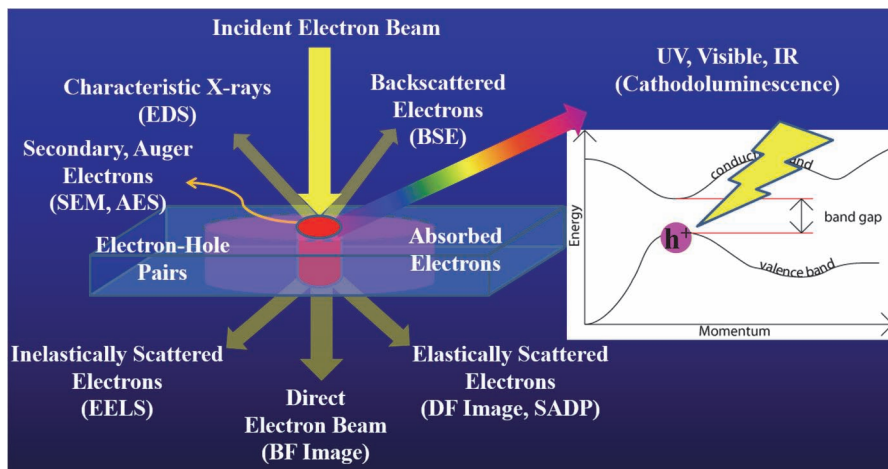


Fig. 1. A schematic diagram showing the types of signals generated by the reaction between the electron beam and the specimen.

활용한 분광 분석을 통하여 시편의 국부 영역에서의 단일 스펙트럼으로 변환된다. STEM-CL 분석에서는 CL 신호의 분석과 더불어 STEM 분석 자체에서 활용되는 HAADF, BF 또는 SE 이미지를 활용하여 CL 분광 스펙트럼을 조합함으로써 주어진 스펙트럼에서 드러난 소재의 광학적 특징의 공간 분포를 정밀하게 해석할 수 있게 한다. 이 같은 CL 스펙트럼의 공간 분포와 관한 분석은 나노미터 스케일에서의 광학 현상의 이해하는 데 있어 STEM-CL의 장점을 극대화한다고 할 수 있다 [3].

STEM-CL 분석법을 활용할 경우에는 CL 스펙트럼 이미징(SI)이 가능해진다. 스펙트럼 이미징은 시편의 각 지점에서 얻어진 CL 스펙트럼을 DB화하여 특정 파장(peak)에서의 신호 세기를 이용한 panchromatic 이미지 분석을 수행하거나 (그림 3), 특정 파장 영역의 차이가 공간상에

어떻게 분포하는지 보여주는 hyper-spectral imaging을 가능하게 한다 (그림 4). 후자의 경우에는 기준 파장으로부터의 차이를 색상 척도에 따라 RGB (red-green-blue) 인코딩에 가중치를 부여할 수도 있다. 이 같은 CL 신호의 검출은 초기에는 PM (photomultiplier)과 같은 직렬 검출기를 활용하였다. 이 경우에는 스펙트럼의 공간 분포를 활용하는 SI 분석을 수행하기는 힘든 점이 있으나, panchromatic 이미징을 하는 경우에 신호의 증폭 효율이 뛰어나기 때문에 선명한 이미지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. PM 검출기의 단점을 극복하고자 최근의 CL 분석은 주로 CCD 또는 CMOS 카메라를 활용한다. 이 경우에는 시편의 각 지점에서 발생하는 CL 신호를 스펙트럼의 형태로 기록하여 그 공간 분포를 DB의 형태로 추출할 수 있게 된다. 다만, PM에 비해 그 신호대비잡음 비율을 낮추기 위해 검출기를 저온

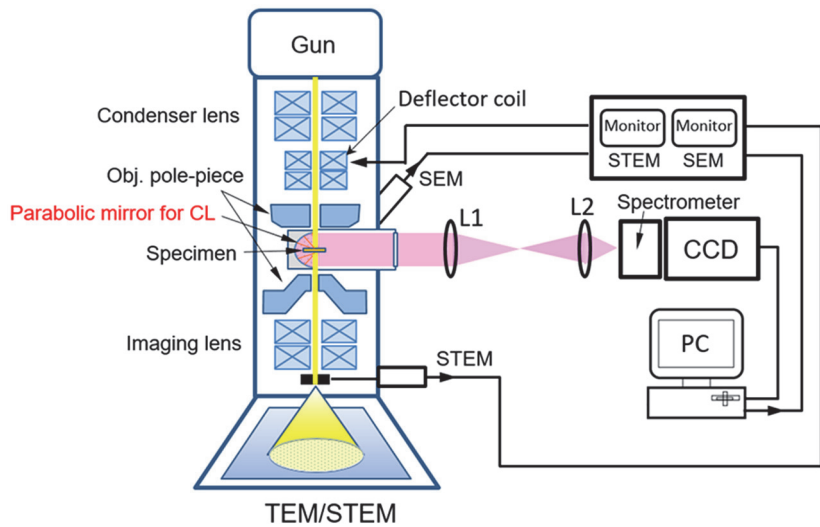


Fig. 2. Schematic of STEM-CL system [6].

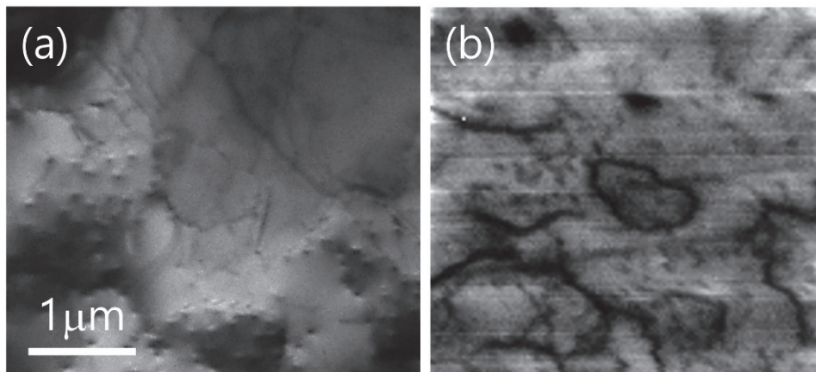


Fig. 3. (a) BF-TEM image visualizing threading dislocations in GaN thin film and (b) CL-panchromatic image (with 350 nm).

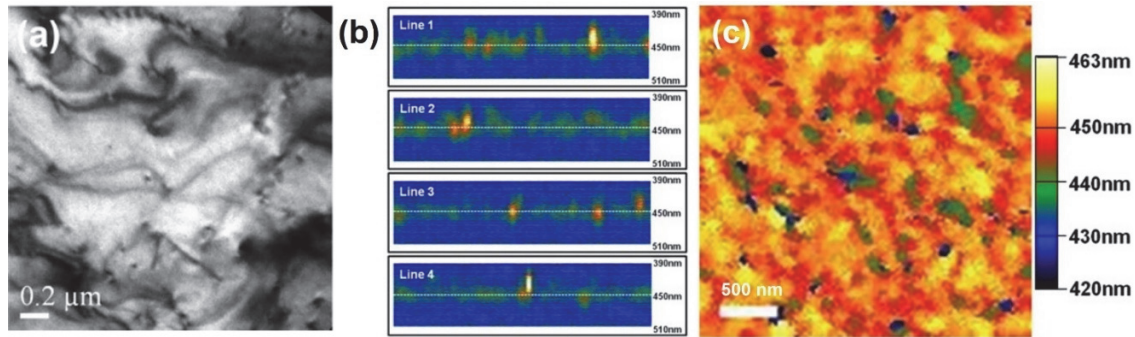


Fig. 4. (a) BF-TEM image visualizing threading dislocations in GaN thin film, (B) hyper-spectral imaging visualizing band-gap shift in dislocations in GaN, and (c) spectrum imaging that visualizes the band-gap shift in GaN film based on a specific wavelength (460 nm) [7].

으로 유지하는 시스템을 활용하는 경우가 일반적이다.

STEM-CL 분석의 경우에는 그 신호 검출 효율이 SEM-CL에 비해 낮은 수준에 머무르고 있으므로 시스템 설계에 있어 검출 효율 최적화가 요구된다. 즉, 상호 작용 부피 (interaction volume)와 입사 전류를 상대적으로 크게 증가시킬 수 있는 SEM-CL의 경우에 비해 STEM-CL 시스템의 경우에는 방출되는 CL 신호가 매우 약하다. 이와 더불어 STEM의 장비 구성 특성 상, 시편이 위치하는 대물렌즈 사이의 공간(pole-piece gap)이 매우 협소하다는 제약이 있다. 예를 들면, 일반적인 수차 보정 STEM에서 미러의 크기를 약 2 mm 두께로 제한하는 반면, SEM에서는 미러의 크기를 센티미터 이상으로 증가시켜 집광효율을 향상시킬 수 있다. 이러한 제약 조건을 감안할 때 STEM-CL에서는 시편으로부터 가능한 한 많은 광자를 수집하되 광학 분광계를 통해 병렬 검출기(일반적으로 CCD)로 광자를 분산할 때 광자의 손실을 최소화하여 높은 스펙트럼 해상도를 유지하여야 한다. 또한, 모든 광학 요소는 CL 신호 빔 경로를 따라 모든 NA (numerical aperture)를 일치시켜

손실을 최소화하기 위해 배치가 최적화되어야 한다. 다만, 높은 수집 효율을 위해 NA를 증가시킬 경우에 스펙트럼 분해능의 저하를 야기하므로 수집 효율성 및 스펙트럼 분해능 간의 절충점을 찾아야 한다. 또한, 전자빔이 지나는 경로와 CL 신호가 지나는 광학 경로 사이의 약간의 오정렬로 인해 CL 광자 빔이 검출기 입구에서 멀리 이동될 수 있으므로 광학 요소의 정밀한 정렬은 필수적이다.

3. STEM-CL 신호의 분류

전자빔과 시편의 상호작용에 의해 발생하는 CL 신호는 두가지 형태로 분류할 수 있다 (그림 5). Coherent CL excitation의 경우는 그 대표적인 예로 표면 플라즈몬 (surface plasmon)을 들 수 있다 [8,9]. 이 경우는 CL 신호의 발생 위치 또는 입사되는 전자빔의 입사 상태에 따라서 발생된 CL 신호의 특성이 달라진다는 점에서 site-specific한 특성을 보인다. 이와 반대되는 incoherent CL

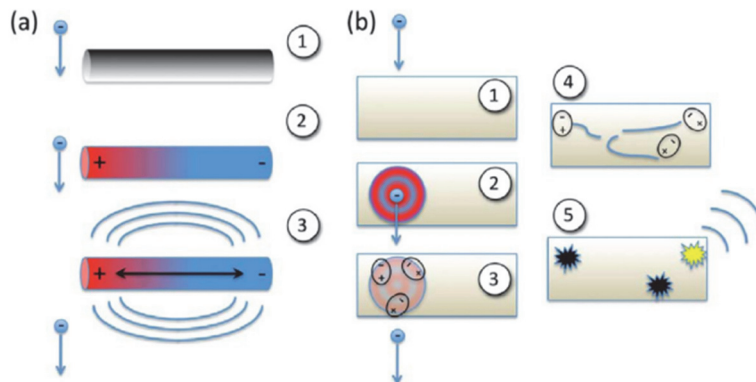


Fig. 5. (a) Schematic diagram visualizing coherent and (b) incoherent CL excitation process [3].

excitation의 경우는 전자빔 조사에 의해 생성된 전자-정공(e-h) 쌍이 매우 빠르게 재결합하는 벌크 플라즈몬의 생성과 관련이 깊다. 전자빔 조사에 의해 생성된 e-h 쌍은 물질로 확산될 수 있으며 전자빔 조사 위치 이외의 영역에서도 방사 또는 비방사 형태로 재결합할 수 있다 [10-12]. 이 두 가지 excitation 모드는 신호를 해석하는 데 있어 서로 다른 관점이 필요하다. 즉 coherent excitation의 경우 발광 패턴은 시편과 전자빔 간의 조사되는 방향등의 기하학적 조건에 의해 크게 좌우되는 반면에, incoherent excitation의 경우에는 시편의 전자 밴드 구조, 나노 물체의 모양 등 물체의 특성에만 의존한다 [1-3]. 또한, 일반적으로 coherent excitation에 의한 스펙트럼은 Maxwell 방정식 및 관련 경계 조건의 분석을 사용하여 가장 잘 해석되는 반면, incoherent excitation의 스펙트럼은 슈뢰딩거 방정식 및 관련 경계 조건의 분석을 사용하여 가장 잘 해석될 수 있다 [3].

4. STEM-CL 분석의 장단점

일반적인 경우 나노 광학 소재의 광학적 특성을 연구하는 데 있어 STEM-CL 분석법이 STEM-EELS 분석에 보다 적합하다 할 수 있다. EELS는 밴드 갭에 가깝거나 그 이상인 나노 소재의 광학적 특성을 연구하는데 유용한데, 이것에 대한 근본적인 이유는 실험적 문제, 특히 EELS의 스펙트럼 분해능의 한계와 관련한다. EELS의 경우 전자에서 물질로 전달되는 전체 에너지를 측정한다 [13]. 따라서 밴드 갭에 가깝거나 밴드 갭 내의 EELS 스펙트럼 특징은 광 흡수를 활용한 분광법과 매우 유사한 결과를 보인다 [13-15]. 특히 EELS 스펙트럼은 밴드갭 에너지 peak 후방에 흡수 에너지 밴드를 내포하므로, 밴드갭 에너지의 위치는 이같은 후방 에너지 밴드 때문에 정확하게 정의하기 어렵다 [3]. 반면 CL은 2단계 발광 프로세스를 거친다. 즉 먼저 일부 에너지가 전자에서 물질로 흡수된 다음, e-h 쌍으로 변환되어 재결합하여 빛을 방출한다. 따라서 e-h 쌍을 생성하는 데 사용할 수 있는 에너지는 볼륨 플라즈몬을 포함하므로 그 발광을 위한 scattering cross-section이 크게 증가한다 [16,17]. 이로써, CL 스펙트럼은 밴드갭 에너지의 피크를 명확히 표현하게 되어 소재의 광학적 밴드갭 위치를 정확하게 결정할 수 있게 하며, 밴드갭 내부에 존재하는 불순물에 의한 에너지 레벨을 예측 가능하게 한다 [1-3].

발광 반도체 소재 연구에 널리 활용되는 SEM-CL 및 PL에 비해 STEM-CL은 여러가지 제한점이 있다. 특히, 분석하고자 하는 샘플의 크기 및 형상에 대한 제약이 있으며, 비파괴적 샘플 준비가 불가능하기 때문에 기판에서 성장한 샘플을 직접 연구하기에는 부적합하다. 다만, 상기한 바와 같이 STEM-CL은 TEM 분석법이 갖는 장점을 내포한다. 즉, CL 등의 광학 신호 외에도 원자 분해능 수준으로 시편의 내부구조를 해석할 수 있다. 또한, 시편의 형상이 그 활용의 제약으로 작용하기도 하지만 박편 형태의 시편을 분석하는 경우 전자빔과의 상호 작용 체적이 작아져 국부적 영역에서의 e-h쌍 형성이 가능하며 그 이동 또한 두께방향으로 제한하게 되어 CL 신호 해석과 관련한 공간분해능을 향상시킬 수 있다. PL과 대비해서 STEM-CL은 SEM-CL과 동일한 장점이 있다. 즉 전자빔을 광원으로 사용하기 때문에 가속 전압을 달리하여 그 파장을 제어할 수 있어 PL이 갖는 파장에 의한 회절 제한이 거의 없다고 할 수 있다 [18-21]. 다만, 가속된 전자빔이 시편에 조사됨에 따라 발생하는 결함을 최소화하기 위한 적절한 가속 전압의 선택 또한 중요한 실험적 고려사항이다.

5. 결론

본 고에서는 STEM-CL의 기술적 개요와 용도를 소개하고, 다른 광학적 분석 기술과의 비교를 통한 그 분석 기술의 장단점을 소개하였다. STEM-CL은 특히 플라즈모닉스 및 양자 제한 물질의 고해상도 분광 분석에 탁월한 경쟁력을 보이는 분석법으로 관련한 응용 분야를 점차 개척해야 할 필요가 있다. 그 예로, 시간 분해 STEM-CL의 활용 또는 바이오 소재의 분광 이미징과 같은 새로운 분야에 대한 응용이 기대된다. 최근에는 STEM-CL 시스템의 상용화가 이루어짐에 따라 그 분석법의 활용이 더욱 증가되리라 기대된다.

ORCID

Sung-Dae Kim

<https://orcid.org/0000-0003-4006-6111>

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2022년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] B. G. Yacobi and D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids* (Springer Science & Business Media, New York, 2013) pp. 12-15.
- [2] N. Yamamoto, *Cathodoluminescence* (InTech, London, United Kingdom, 2012) pp. 7-9. [DOI: <https://doi.org/10.5772/1989>]
- [3] M. Kociak and L. F. Zagonel, *Ultramicroscopy*, **176**, 112 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.03.014>]
- [4] N. Yamamoto, K. Araya, and F.J.G. de Abajo, *Phys. Rev. B*, **64**, 205419 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.205419>]
- [5] L. F. Zagonel, S. Mazzucco, M. Tencé, K. March, R. Bernard, B. Laslier, G. Jacopin, M. Tchernycheva, L. Rigutti, F. H. Julien, R. Songmuang, and M. Kociak, *Nano Lett.*, **11**, 568 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl103549t>]
- [6] Glossaries of Electron Microscope Terms, <https://www.jeol.com/words/emterms/20121023.013900.php> (2012).
- [7] S. D. Kim, J. H. Lee, and Y. W. Kim, *Mater. Lett.*, **317**, 132131 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132131>]
- [8] S. Meuret, L.H.G. Tizei, T. Auzelle, R. Songmuang, B. Daudin, B. Gayral, and M. Kociak, *ACS Photonics*, **3**, 1157 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00212>]
- [9] L. F. Zagonel, L. Rigutti, M. Tchernycheva, G. Jacopin, R. Songmuang, and M. Kociak, *Nanotechnology*, **23**, 455205 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/45/455205>]
- [10] A. Losquin, L. F. Zagonel, V. Myroshnychenko, B. Rodríguez-González, M. Tencé, L. Scarabelli, J. Förstner, L. M. Liz-Marzán, F.J.G. de Abajo, O. Stéphan, and M. Kociak, *Nano Lett.*, **15**, 1229 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl5043775>]
- [11] P. R. Edwards and R. W. Martin, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 064005 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/6/064005>]
- [12] F.J.G. de Abajo, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 209 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.209>]
- [13] P. Lim and R. F. Egerton, *Ultramicroscopy*, **101**, 161 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2004.05.010>]
- [14] O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy, N. Dellby, T. Aoki, R. W. Carpenter, P. Rez, E. Soignard, J. Zhu, P. E. Batson, M. J. Lagos, R. F. Egerton, and P. A. Crozier, *Nature*, **514**, 209 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature13870>]
- [15] R. Gómez-Medina, N. Yamamoto, M. Nakano, and F.J.G. de Abajo, *New J. Phys.*, **10**, 105009 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/10/105009>]
- [16] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, and Z. I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4043 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.4043>]
- [17] B. Wilsch, U. Jahn, B. Jenichen, J. Lähnemann, H. T. Grahn, H. Wang, and H. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 052109 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4790591>]
- [18] A. Rothwarf, *J. Appl. Phys.*, **44**, 752 (1973). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1662257>]
- [19] S. Meuret, L.H.G. Tizei, T. Cazimajou, R. Bourrellier, H. C. Chang, F. Treussart, and M. Kociak, *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 197401 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.197401>]
- [20] Z. Mahfoud, A. T. Dijkman, C. Javaux, P. Bassoul, A. L. Baudrion, J. Plain, B. Dubertret, and M. Kociak, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 4090 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jz402233x>]
- [21] D.A.B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2173 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2173>]